

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-016832

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.CI.

H01B 1/02
B22F 1/00
B22F 1/02
H01B 1/00
H01B 1/22

(21)Application number : 2002-119665

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.2002

(72)Inventor : OKADA YOSHIHIRO
EBARA ATSUSHI

(30)Priority

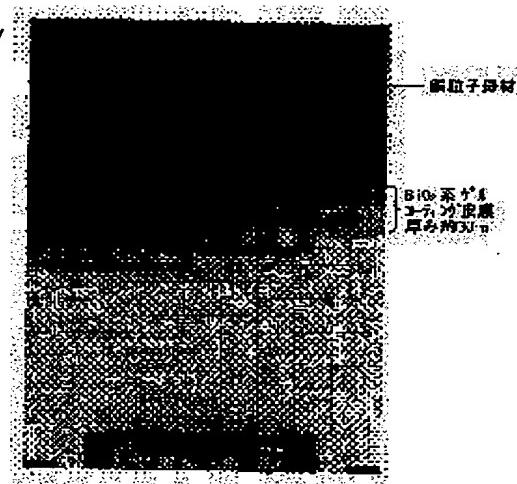
Priority number : 2001132159 Priority date : 27.04.2001 Priority country : JP

(54) COPPER POWDER FOR CONDUCTIVE PASTE WITH SUPERIOR OXIDATION RESISTANCE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent copper powder from being oxidized in a process up to sintering of a conductive paste, when a conductive circuit is formed by the conductive paste, using the copper powder as a conductive filler.

SOLUTION: This copper powder for the conductive paste, with excellent resistance to the oxidation containing 5 wt.% or less of Si, substantially all the Si is coated on surface of copper particles as SiO₂ gel-coating film. The copper powder for the conductive paste is preferably coated uniformly with the SiO₂ gel-coating film, having 200 nm or less for the thickness on the surface of the copper particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-16832

(P2003-16832A)

(43) 公開日 平成15年1月17日(2003.1.17)

(51) Int. C1.⁷

H01B 1/02
B22F 1/00
1/02
H01B 1/00
1/22

識別記号

F I
H01B 1/02
B22F 1/00
1/02
H01B 1/00
1/22

テマコード(参考)
A 4K018
L 5G301
D
E
A

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L

(全13頁)

(21) 出願番号 特願2002-119665(P2002-119665)

(22) 出願日 平成14年4月22日(2002.4.22)

(31) 優先権主張番号 特願2001-132159(P2001-132159)

(32) 優先日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 岡田 美洋
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和
鉱業株式会社内

(72) 発明者 江原 厚志
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和
鉱業株式会社内

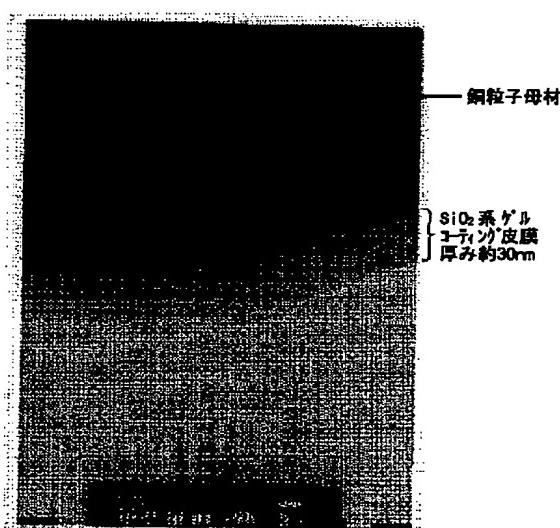
(74) 代理人 100076130
弁理士 和田 憲治 (外1名)
F ターム(参考) 4K018 BA02 BB01 BC30 BD04
5G301 AA08 AB13 AD06 AD10

(54) 【発明の名称】耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 導電フライとして銅粉を使用した導電ペーストで導電回路を形成する場合、導電ペーストの焼結に至るまでの間の工程で銅粉が酸化するのを防止できるような耐酸化性の良好な銅粉を得る。

【解決手段】 5重量%以下のSiを含有した銅粉であって、そのSiの実質上全てがSiO₂系ゲルコーティング膜として銅粒子表面に被着していることを特徴とする耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉である。この導電ペースト用銅粉は、銅の粒子表面に好ましくは200nm以下の厚みのSiO₂系ゲルコーティング膜が一様に被着している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電ペーストの導電フライヤーに用いる銅粉において、5重量%以下のSiを含有し、そのSiの実質上全てがSiO₂系ゲルコーティング膜として銅粒子表面に被着していることを特徴とする耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉。

【請求項2】 平均粒径が10μm以下の銅粉の粒子表面に200nm以下の厚みのSiO₂系ゲルコーティング膜が形成されている請求項1に記載の耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉。

【請求項3】 SiO₂系ゲルコーティング膜の厚みの変動幅が±30%以内である請求項2に記載の耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉。

【請求項4】 銅粒子は、球状、板状またはフレーク状の形状を有する請求項1または2に記載の耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉。

【請求項5】 SiO₂系ゲルコーティング膜は、有機化合物からなる塗膜が施された銅粒子の表面に被着している請求項1ないし4のいずれかに記載の耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉。

【請求項6】 SiO₂系ゲルコーティング膜は、SiO₂以外の金属酸化物を、M/Siの原子比(Mは金属酸化物の金属成分を表す)で1.0以下の範囲で含有する請求項1ないし5のいずれかに記載の耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉。

【請求項7】 Mは、Na, K, B, Pb, Zn, Al, Zr, Bi, Ti, Mg, Ca, Sr, BaまたはLiの1種または2種以上である請求項6に記載の耐酸化性に優れたペースト用銅粉。

【請求項8】 5重量%以下のSiを含有し、そのSiの実質上全てがSiO₂系ゲルコーティング膜として銅粒子表面に被着している銅粉100重量部に対し、ガラスフリットを10重量部以下の割合で配合してなる耐酸化性および焼結性に優れた導電ペースト用銅粉。

【請求項9】 樹脂系バインダーと溶媒とからなるビヒクルに、請求項1ないし8に記載の銅粉を分散させてなる導電ペースト。

【請求項10】 水溶性の有機溶媒中で、銅粉、オルガノシラン化合物および水を反応させてオルガノシランの加水分解生成物を生成させ、得られた懸濁液にゲル化剤を添加して銅粉の粒子表面にSiO₂系ゲルコーティング膜を形成させ、次いで、固液分離してSiO₂系ゲルコーティング膜を有する銅粒子を採取する、耐酸化性に優れた銅粉の製法。

【請求項11】 ゲル化剤を添加して銅粉の粒子表面にSiO₂系ゲルコーティング膜を形成させるさいに、懸濁液に攪拌を付与し且つ超音波を付与する請求項10に記載の耐酸化性に優れた銅粉の製法。

【請求項12】 オルガノシラン化合物に加えて他の金属のアルコキシドを配合する請求項10または11に記

載の耐酸化性に優れた銅粉の製法。

【請求項13】 ゲル化剤としてアンモニア水を用いる請求項10, 11または12に記載の耐酸化性に優れた銅粉の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電ペーストの導電フライヤーに用いる耐酸化性に優れた銅粉に関する。

【0002】

10 【従来の技術】各種基板の表面や内部或いは外部に導電回路や電極を形成する手段として導電ペーストが多く使用されている。本明細書において「導電ペースト」という用語は、一般には樹脂系バインダーと溶媒からなるビヒクル中に、フライヤーとして導電性の粉体(導電フライヤーと呼ぶ)を分散させた流動性のある流体を指し、これを適当な温度に昇温したときに、ビヒクルが蒸発・分解し、残った導電フライヤーが焼結体となって電気の良導体が形成されるものを言う。つまり、高温で焼成したときに導体を形成するペーストを略して導電ペーストという。

20 実際の使用にあたっては、基板の表面や内部の孔に、このような導電ペーストを塗布または充填した状態で基板と共に適切な加熱処理が行なわれ、この加熱処理によってビヒクルが蒸発・分解・燃焼して除去されると共に、導電フライヤーとしての金属粉が互いに焼結して通電可能な回路が形成される。積層セラミックスコンデンサーの場合にも、多数のセラミックス基板の間に内部電極用の導電ペーストを介在させ、またそれらの内部電極間を連結する外部電極用の導電ペーストを塗布し、前記と同様に加熱処理が行なわれ、これによってビヒクルが蒸発・分解して除去され、金属粉が焼結して内部電極および外部電極が形成される。そのさい内部電極と外部電極は別々に焼成されるのが一般的である。

30 【0003】このような導電ペーストの導電フライヤー(金属粉)として、銀粉と銅粉の使用が一般化している。最近では、銅粉を導電フライヤーとした導電ペースト(銅系ペースト)は、銀粉を導電フライヤーとした導電ペースト(銀系ペースト)に比べて、マイグレーションが起き難い、耐半田性に優る、低コスト化が可能である、等の理由により、一層汎用化されつつある。このような利点をもつ銅系ペーストは、粒径が0.1~10μm程度の銅粉を適切なビヒクル(通常は樹脂バインダーと溶媒からなる)に分散させることによって得られる。

40 【0004】同じ銅系ペーストでも、積層セラミックスコンデンサーの外部電極に用いるものや、基板に各種の回路を形成するものでは、電極や回路の形態、その形成方法、基板材料の違い等によって、導電ペーストに要求される物理的および化学的性質が異なるので、各種の性能をもつ銅系ペーストを用途別に作製することが一般的に行われており、これら各種タイプの銅系ペーストは、その塗布条件や焼結条件の最適範囲が互いに相違するこ

となる。

【0005】銅系ペーストの焼結性については、特別の事例を除いては、一般に低温で焼結できるものが求められている。基板の表面や内部において、低温の加熱で導電回路が焼成できれば、導電ペーストと共に加熱される基板の加熱温度も低くでき、基板に対する熱的影響が軽減されると共に、熱エネルギー的、設備的にも有利となり、さらにはセラミック製基板と銅回路との間の熱膨張差に基づく歪み発生も低減できるからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】セラミック積層コンデンサー等のチップ部品に銅系ペーストを塗布したうえ、加熱して該ペースト中の銅粉を焼結することによって電極を形成するさいに、当該加熱処理を不活性ガス（通常は窒素ガス）中で実施されるが、若干の酸素を混入して行われることがあり、この場合には銅粉表面が酸化することがある。

【0007】すなわち、焼結にさいしては、まずペースト中の樹脂や溶媒を気化させてから（この工程を脱バインダー工程と言う），残部の銅粉を基板の表面や内部で焼結させる（銅粉の焼結工程）という段階を経るが、脱バインダー工程においてペースト中の樹脂や溶媒の分解生成物（炭素質成分）が残留すると、後続の焼結工程での銅粉の焼結性を損なうので、脱バインダー工程では不活性ガス雰囲気中に微量の酸素を混入し、この酸素によって炭素質成分を燃焼除去させるかまたは分解反応を促進させるという酸化・脱バインダー処理が行われることがあり、そのさいに、銅粉の一部も酸化されることがある。

【0008】銅粉が酸化されると、粒子表面が酸化銅で覆われることになり、焼結性に影響を与えると共に、焼結後の導体の電気抵抗も高めることがあるので、特別な事情がある場合を除いて、脱バインダー工程で銅粉が酸化されることはあまり好ましいことではない。しかし、炭素質成分の残存も悪影響があるので脱バインダー工程では酸素混入による軽度の酸化も止むを得ないところがある。このようなことから、脱バインダー工程後に、窒素一水素などの還元性ガス雰囲気中で加熱し、酸化した銅を還元させることがある。

【0009】この還元処理工程が増設されることは、それだけ、処理工数の増加と設備増加につながり、費用的にも設備的にも負担となることのほか、その還元処理によりセラミックスが一部還元されるおそれもあるので、脱バインダー工程では銅粉が酸化されないに越したことなく、このために高温耐酸化性の優れた銅粉であることが要求される。

【0010】本発明の課題は、このような要求を満たす銅粉を得ることにある。他方、高温耐酸化性が良好な銅粉は同時に焼結開始温度が高くなることもある。したがって、本発明の他の課題は、高温耐酸化性が良好なもの

であっても、焼結開始温度の低い導電ペースト用の金属フライヤーを得ることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決する銅粉として、本発明によれば、5重量%以下のSiを含有した銅粉であって、そのSiの実質上全てがSiO₂系ゲルコーティング膜として銅粒子表面に被着していることを特徴とする耐酸化性に優れた導電ペースト用銅粉を提供する。この銅粉は、例えば平均粒径が10μm以下

10 の銅粉の粒子表面に200nm以下の厚みのSiO₂系ゲルコーティング膜が均一に（例えばその厚みの変動幅が±30%以内である）形成されたものであり、銅粒子は球状のものであるほか、板状またはフレーク状の形状を有することもできる。そのさい、SiO₂系ゲルコーティング膜は、SiO₂以外の金属酸化物を、M/Siの原子比（Mは金属酸化物の金属成分を表す）で1.0以下の範囲で含有するものであってもよい。MとしてはNa, K, B, Pb, Zn, Al, Zr, Bi, Ti, Mg, Ca, Sr, BaまたはLiの1種または2種以上であることができる。さらに、SiO₂系ゲルコーティング膜は有機化合物からなる塗膜が施された銅粒子の表面に被着したものであってもよい。さらに本発明によれば、前記のSiO₂系ゲルコーティング膜をもつ耐酸化性に優れた銅粉100重量部に対し、ガラスフリットを10重量部以下の割合で配合してなる耐酸化性および焼結性に優れた導電ペースト用銅粉を提供する。

【0012】このようなSiO₂系ゲルコーティング膜をもつ銅粉は、水溶性の有機溶媒中で、銅粉、オルガノシラン化合物および水を反応させてオルガノシランの加水分解生成物を生成させ、得られた懸濁液にゲル化剤を添加し、好ましくは物理的な攪拌および超音波を印加しながら銅粉の粒子表面にSiO₂系ゲルコーティング膜を形成させ、次いで、固液分離してSiO₂系ゲルコーティング膜を有する銅粒子を採取するという湿式法によって有利に製造できる。ゲル化剤としてはアンモニア水が有利に使用できる。

【0013】

【発明の実施の形態】前記の課題を解決すべく、本発明者らはゾル・ゲル法に着目して銅粉表面に金属酸化物をコーティングすることを種々試みた。その結果、オルガノシラン化合物由来の加水分解生成物の極薄層を銅粒子表面にシロキサン結合で被着させたあと触媒などによって縮合反応を行わせると、銅粒子表面に均一な極薄のSiO₂系ゲルコーティング膜が湿式法で生成できることを知った。そして、このようにして得られたSiO₂系ゲルコーティング膜をもつ銅粉は、当該皮膜なしの銅粉に比べて、酸化開始温度が120～200℃程度高くなり、焼結開始温度も変化することがわかった。

【0014】すなわち、平均粒径が10μm以下の銅粉に対して、その銅粒子表面でオルガノシラン化合物の加

水分解・縮合のゾル・ゲル反応を有機溶媒中で進行させると、膜厚が100nm以下、好ましくは10~60nmの均一なSiO₂系ゲルコーティング膜が形成できる。具体的には、まずゾルの加水分解を行うために、水溶性の有機溶媒例えばイソプロピルアルコール中で銅粉、オルガノシラン化合物および水を反応させる。

【0015】有機溶媒としては、加水分解を進行させるゾル媒体として機能するために、水を溶解するものが好ましく、例えば20℃での水の溶解度が10重量%以上のものがよい。このような有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキサンなどが使用可能である。

【0016】オルガノシランとしては、例えば一般式R^{1-a}Si(O²⁻)^aで表されるアルコキシシラン(R¹は1価の炭化水素基、R²は炭素数1~4の1価の炭化水素基、aは3~4)が好適であり、代表的なものとして、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0017】アルコキシシランの加水分解反応を、該有機溶媒中の銅粉表面で行わせるために、先ず銅粉を有機溶媒に入れて攪拌し懸濁させておき、そのなかにアルコキシシランを添加し、ついで加水分解に供される水(純水)を添加する(或いは純水添加したあとでアルコキシシランを添加する)という操作順序を経てから、加水分解・縮合反応を促進させるアルカリ触媒、例えばアンモニア水を添加するのがよい。これによって、まず、銅粉表面にはシロキサン結合によってアルコキシシランが付着し、そのアルコキシシランが銅粉表面で加水分解し、縮合反応して(ゲル化して)SiO₂系の均一な皮膜が銅粒子表面に形成される。

【0018】一般にゾル・ゲル反応の触媒には酸またはアルカリが用いられるが、銅粉表面にSiO₂系ゲルコーティング膜を形成する場合には、アンモニアが触媒として最も適していることを本発明者らは知った。塩酸、硫酸または磷酸などの酸では耐酸化性が十分なゲルコーティング膜が得られず、アルカリでも水酸化ナトリウムや水酸化カリウムも用いたのでは、電子部品の材料としては好ましくないナトリウムやカリウムの不純物が銅粉に残留し、ひいては導電ペースト中に残存する。また、ジエチルアミンやトリエチルアミン等のアミン系触媒を用いると、添加操作に支障を来すので好ましくない。例えば添加用樹脂製チューブを腐食するなどの不都合がある。これに対し、アンモニアを用いた場合には、良好な耐酸化特性をもつゲルコーティング膜が得られるとともに、入手しやすく低コストで揮発除去が簡単で不純物の残留がないなどのメリットがある。

【0019】該縮合反応はアンモニア水を添加したあと、所定温度で所定時間熟成することによって進行せざるのが望ましく、例えば液温を20~60℃に所定の時

間保持するのがよい。SiO₂系ゲルコーティング膜の膜厚は一般にアルコキシシラン量、液温、保持時間などに依存するので、これらを調整することによって、均一厚みのSiO₂系ゲルコーティング膜の薄膜を銅粒子表面に形成させることができる。そのさい、銅粉の粒子形状は膜厚に影響することは殆んどなく、球状、板状、フレーク状(箔片状)、角形状などあらゆる形状の銅粒子でも均一な膜厚のSiO₂系ゲルコーティング膜が形成できることが確認された。またアンモニア触媒の使用にあたっては、連続的に反応系に添加することによって、SiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉の凝集を防止できることがわかった。仮に凝集したとしても、反応系に超音波を付与すると良好に分散して少なくとも原料銅粉と同等程度にまでは分散させることができる。

【0020】このようにして銅粉表面に均一な膜厚のSiO₂系ゲルコーティング膜が形成できるが、この皮膜の量については、銅に対してSiO₂量が10重量%を超えるような量では導電性にも影響が大きくなるので、それ以下であるのがよく、Si量で言えば5重量%以下であるのがよい。すなわち、5重量%以下のSiを含有した銅粉であって、そのSiの実質上全てがSiO₂系ゲルコーティング膜として銅粒子表面に被着しているのがよい。ここで、Siの「実質上」全てとは、SiO₂以外にも少量のSiが皮膜中に不可避的に残存してもよいという意味であり、例えば製造上の理由によりSiの一部がアルコキシシランの残留物として皮膜中に不可避的に残存したり、SiO₂以外のSi酸化物として少量存在しても、その量が僅かであれば特に悪影響を与えることはない。

【0021】使用するアルコキシシランに加えて、他の金属アルコキシド、例えばNa、KまたはBのアルコキシドを反応系に適量共存させると、SiO₂と共にNa₂O、K₂O、B₂O₃などが共存した合成ゲルコーティング皮膜を形成することができ、この場合にも銅粉の耐酸化性を向上させることができると共に、これらの金属酸化物の量を調整することによって、銅粉の焼結特性(特に焼結開始温度)を制御することができる。このような他の金属酸化物の含有量については、M/Siの原子比(Mは金属酸化物の金属成分)で1.0以下の範囲で含有するのがよく、これより多くなると、皮膜の均一性が失われたり耐酸化特性が損なわれたりすることがある。

Mとしては、前記のNa、KまたはBのほか、さらにPb、Zn、Al、Zr、Bi、Ti、Mg、Ca、Sr、BaまたはLiの1種または2種以上であることができる。

【0022】このようなゾル・ゲル法を利用した湿式法でSiO₂系ゲルコーティング膜を銅粉の表面に形成させたあとは、固液分離でSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉を採取し、これを乾燥すればよい。乾燥後にケイキ状に凝集していれば、これをサンプルミル等で解碎

処理すればよく、これによって、良好に分散した SiO_2 系ゲルコーティング膜付き銅粉を得ることができる。このゲルコーティング膜が被着している銅粉をそのまま導電ペースト用のフライーとして使用することができる。すなわち、特に熱処理などを施すことなく、ゲルコーティング膜を有したままの銅粉を樹脂バインダーや溶媒と混練することによって導電ペーストとすることができる。

【0023】本発明に従って SiO_2 系ゲルコーティング膜を被着した銅粉は、 SiO_2 系ゲルコーティング膜なしのものに比べると、耐酸化性が向上し、焼結開始温度も変化する。この事実は、後述の実施例に示すように、示差熱温度計試験と焼結性試験によって確認された。銅粉の耐酸化性が向上することは、前述のように、導電ペーストの導電フライーとして使用する場合に、脱バインダー工程での酸化を防止できるので極めて有利となり、また焼結開始温度は前記のM元素を含有しない SiO_2 系ゲルコーティング膜の場合には高くなる。

【0024】しかし、焼結温度があまり高くなるのは好ましいことではない。本発明によれば、この問題は、前記のM元素例えればNa, KまたはB等な酸化物が共存した SiO_2 系ゲルコーティング膜とすることにより、或いは適量のガラスフリットを SiO_2 系ゲルコーティング膜付き銅粉に添加することによって解決できることがわかった。後者の場合、 SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , P_2O_5 等の金属酸化物成分を含有したガラスフリットを適量混在させると、これらが銅粉表面の SiO_2 系ゲルコーティング膜と反応して低融点のガラス質が生成し、粒子同士の焼結を促進するものと考えられるが、焼結開始温度を低くすることができる。

【0025】このガラスフリットの配合量についてはあまり多くなると導電フライーとしての導電性質に影響を与えるようになるので、 SiO_2 系ゲルコーティング膜が被着した銅粉 100 重量部に対し、ガラスフリットが 10 重量部以下、好ましくは 7 重量部の範囲であって、 SiO_2 系ゲルコーティング膜と反応するに必要な量とするのがよい。

【0026】本発明に従って SiO_2 系ゲルコーティング膜をその表面に形成させるための銅粉（被処理銅粉）としては、湿式還元法で製造された銅粉でもアトマイズ法で製造されたものでもよい。すなわち銅粉の製造法には限定されず、あらゆる製造法で得られた銅粉が適用可能であるが、水酸化銅→酸化銅→金属銅と変化させる湿式還元法によって製造された銅粉の場合には各種の粒度分布のものが比較的容易に得られ、また球状粉または板状粉も比較的容易に得られる。例えば特開平11-350009号公報に開示された六角板状の銅粉を本発明の被処理銅粉に適用し、これに SiO_2 系ゲルコーティング膜を被着させると、一層耐酸化性が良好となり、焼結温度も高くなることがわかった。その理由としては、六

角板状の銅粉は結晶性が良好であることが考えられる。また焼成過程では形状保持機能が高くなるという興味深い現象が顕れることもわかった。

【0027】焼成過程における形状保持機能が良好であることは、導電ペーストにとって有利に作用する。すなわち、塗布された導電ペーストが焼成される過程で、フライー同士の拡散や物質移動が起こって、部分的に膜厚が減少したり空洞が発生したり、ダレが発生したりして、形成された導体の立体形状に変形を来すことがある。このような立体形状の変形が生じ難いこと、すなわち導電ペーストの立体形状の変形抵抗を「立体障害性」と呼んでいるが、前記の六角板状の銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したもののは、焼成過程で形状保持機能が高いので、立体障害性のよい導電ペーストを作ることができる。

【0028】より一層立体障害性に優れた導電ペーストを得るために、球状粉や板状粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したものに、フレーク状の銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したものと適量混合するのがよい。ここで、フレーク状の銅粉とは、厚みが広面側の長径の 1/10 以下、好ましくは 1/100 以下、場合によっては 1/1000 以下であり、広面側の平均長径が 40 μm 以下程度の銅粒子からなる銅粉を言う。より具体的には平均厚さが 100 nm 以下、平均長径が 5 ~ 40 μm 程度の箔片状の銅粒子からなる銅粉である。フレーク状の銅粉は比表面積が大きいので、球状銅粉に較べて酸化し易くなるが、 SiO_2 系ゲルコーティングを施すことにより、耐酸化性を具備するようになる。フレーク状の銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したものと、粒状粉や板状粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したものに適量混ぜてフライーとした導電ペーストは、焼成過程において粒状粉や板状粉が互いに物質移動するのを制限するバリアとして作用するものと考えられるが、前述の立体障害性が著しく高くなることがわかった。しかし、フレーク状の銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したものだけをフライーとすると、樹脂バインダーへの充填性が低下して必ずしも良好な導電ペーストとはならない。好ましい混合割合は、球状および/または板状の銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したもの 100 重量部に対し、フレーク状銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を施したもの 1 ~ 80 重量部の範囲とするのがよい。

【0029】六角板状の銅粉やフレーク状の銅粉を被処理銅粉に使用しても、本発明によれば、それら粒子の表面には、200 nm 以下の均一な SiO_2 系ゲルコーティング膜が一様に被着できることがわかった（後述する図 7 ~ 8 および図 9 ~ 10 参照）。 SiO_2 系ゲルコーティング膜の膜厚については、銅粉の粒子形状ごとに、金属アルコキシドの添加量と膜厚との間に一定の相関が存在することが明らかとなった。この相関を用いると金

属アルコキシドの添加量の調整によりその膜厚を200 nm以下、より好ましくは5~80 nmの範囲で精密に制御できる。

【0030】被処理銅粉にSiO₂系ゲルコーティング膜を施すまでの間に、被処理銅粉の表面が酸化するのを防止するために、酸化防止用の有機系コーティングを施すことが有利である。すなわち、被処理銅粉に対して室温付近での耐酸化性を付与したり処理液中の分散性を確保するために、銅粉表面にオレイン酸やステアリン酸などの有機酸系のコーティングを施すのが好ましい。このような有機酸系のコーティングを施したもの被処理銅粉として使用しても、このコーティングをもたない銅粉と同様の処理によってSiO₂系ゲルコーティング膜を形成できる。有機系コーティング膜が介在するとアルコキシドとの反応を阻害すると予想されたが、予想に反して、そのコーティングを有したままSiO₂系ゲルコーティング膜を良好に形成できることがわかった。

【0031】なお、銅粉表面のSiO₂系ゲルコーティング膜はこれをガラス化するための処理は必要ではない。SiO₂系ゲルコーティング膜はこれを200°Cを超える或る温度に加熱するとガラス化することができるが、このようなガラス化のための熱処理を行わなくても、ゲルコーティングのままにおいて導電ペーストに要求されるに十分な耐酸化性を具備する。ガラス化のための熱処理を行うと、コーティング膜に亀裂が発生したりゲルコーティングが収縮して銅粒子の表面が露出したりして、かえって耐酸化性を阻害したり焼結特性に悪影響を与えることになるので、本発明にとっては好ましいことではない。

【0032】

【実施例】【実施例1】ベックマン・コールター社製のレーザ散乱・回折式粒度分布測定装置を用いた粒度分布測定において、D10=1.7 μm, D50=2.5 μm, D90=3.8 μmの粒度分布をもち、平均粒径が1.5 μmの銅粉を供試材とした。平均粒径はフイッシャー社のサブシーブサイザーを用いて測定した値である。D10, D50およびD90は、横軸に粒径D(μm)をとり、縦軸に粒径D μm以下の粒子が存在する容積(Q%)をとった累積粒度曲線において、Q%が10%, 50%および90%に対応するそれぞれの粒径Dの値を言う。供試材の銅粉は湿式還元法に製造されたものであり、図1のSEM像に見られるように、粒子形状はほぼ球形である。

【0033】この供試材銅粉(Cu:3.15モル相当量)をイソプロピルアルコールに添加して、スラリー濃度が28.6重量%のスラリーとし、40°Cに維持し窒素雰囲気中で攪拌を続けながら、このスラリーに、Cu/[Si(O₂H₅)₄]のモル比が3となる量のテトラエトキシシランを添加し、ついでH₂O/[Si(O₂H₅)₄]のモル比が2.5となる量の純水を添加し、引き続いで[NH₃]/[Si(O₂H₅)₄]のモル比が7.0となる量のアンモニア水をローラーポン

プで35分かけて一定速度で添加したあと、攪拌したまま40°Cで60分間窒素雰囲気中で熟成した。

【0034】得られた懸濁液をろ過し、ろ別した粉体を洗浄することなく、そのまま乾燥炉に入れ、窒素雰囲気中120°Cで11時間乾燥した。得られた乾燥品を図1と同様にSEMで調べると、図2に示したように、供試材とほぼ同径の球状の粒子からなることが判別され、さらに、高倍率のTEM像で表面部を観察したところ、図3に示したように、厚みが約5 nm程度の均一なSiO₂系ゲルコーティング膜が形成されていることが確認された。

【0035】得られた粉体を化学分析に供試し、また、酸化開始温度および焼結開始温度の測定に供した。それらの結果を表1に示した。酸化開始温度の測定は空気中の示差熱分析計(TG)で行った。酸化開始温度とは「示差熱分析計において、サンプル銅粉の重量が初期値から0.5%増加したときの温度」と定義する。また焼結開始温度の測定は次のようにして行った。

【0036】【焼結開始温度の測定】：測定用の銅1 gを採取し、これに有機ビヒクル(エチルセルロースまたはアクリル樹脂を溶剤で希釈したもの：本例ではエチルセルロースを使用)0.03~0.05 gを加えてメノウ乳鉢で約5分混合し、この混合物を直径5 mmの筒体に装填し、上部からポンチを押し込んで1623 Nで10秒保持する加圧を付与し、高さ約10 mm相当の円柱状に成形する。この成形体を、軸を鉛直方向にして且つ軸方向に10 gの荷重を付与した条件で、昇温炉に装填し、窒素流量中で昇温速度10°C/分、測定範囲：常温~100°Cに連続的に昇温してゆき、成形体の高さ変化(膨張・収縮の変化)を自動記録する。そして、成形体の高さ変化(収縮)が始まり、その収縮率が0.5%に達したところの温度を「焼結開始温度」とする。なお、前記の高さ変化の自動記録において、横軸に昇温してゆく温度(昇温速度が一定である場合には経過時間に対応する)を取り、縦軸に高さ変化の割合(膨張率または収縮率)を記録したものをTMA曲線と呼ぶ。

【0037】比較のために、SiO₂系ゲルコーティング膜なしの供試材の銅粉についても、同様の試験を行った結果を表1に「対照例1」として表示した。

【0038】表1の結果に見られるように、本例のSiO₂系ゲルコーティング膜を形成した銅粉は、Si量が0.77%のSiO₂系ゲルコーティング膜が形成されたものであり、平均粒径は対照例1と同じレベルであるが粒径分布はD50, D90側にやや偏りを生じている(部分的に凝集が生じている)が、酸化開始温度は対照例1の165°Cから308°Cまで大幅な向上を示した。また焼結開始温度も716°Cから973°Cに上昇した。

【0039】【実施例2】Cu/[Si(O₂H₅)₄]の単独添加に代えて、Cu/[Si(O₂H₅)₄]のモル比が3となる量のテトラエトキシシランおよびCu/[B(O₂C₂H₅)₃]のモル比が

5.5となる量のボロンアルコキシド（イソプロピルアルコールにB₂O₃を溶解させたもの）を添加した以外は、実施例1と同様に処理して、B₂O₃含有SiO₂系ゲルコーティング膜をもつ銅粉を得た。処理途中の純水の添加量はH₂O/両アルコキシド合計のモル比が2.5となる量で添加した。得られたゲルコーティング膜付き銅粉を実施例1と同様の試験に供した。その結果を表1に併記した。

【0040】表1の結果にみられるように、本例のB₂O₃含有SiO₂系ゲルコーティング膜を有する銅粉は、酸化開始温度が318°Cまで一層向上したが、焼結開始温度は対照例の元粉より低い679°Cまで低下した。

【0041】【実施例3】Cu/[Si(OC₂H₅)₄]の単独添加に代えて、Cu/[Si(OC₂H₅)₄]のモル比が3.3となる量のテトラエトキシシランおよびCu/[Na(OC₃H₇)]のモル比が1.32となる量のナトリウムアルコキシド（イソプロピルアルコールにNaOHを溶解させたもの）を添加した以外は、実施例1と同様に処理して、Na₂O含有SiO₂系ゲルコーティング膜をもつ銅粉を得た。処理途中の純水の添加量はH₂O/[Si(OC₂H₅)₄]のモル比が1.5となる量で添加した。得られたゲルコーティング膜付き銅粉を実施例1と同様の試験に供した。その結果を表1に併記した。

【0042】表1の結果にみられるように、本例のNa₂O含有SiO₂系ゲルコーティング膜を有する銅粉は、酸化開始温度が262°Cとなり、焼結開始温度は対照例の元粉より低い569°Cまで低下した。

【0043】【実施例4】スラリーの形成段階から熟成が終えるまで超音波を液中に照射した以外は、実施例1を繰り返した。得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付きの銅粉を実施例1と同様の試験に供した。その結果を表2に併記したが、超音波照射によって、元粉と同等*

*の粒度分布のSiO₂皮膜付き銅粉が得られた。

【0044】【実施例5】アンモニア水の全量を一挙に添加した以外は、実施例4を繰り返した。得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付きの銅粉を実施例1と同様の試験に供した。その結果を表2に併記したが、アンモニア水を一挙添加しても、超音波を照射することによって凝集が回避され、実施例4のものには達しないが実施例1のものよりも元粉に近い粒度分布のSiO₂皮膜付き銅粉が得られた。

10 【0045】【実施例6】供試銅粉として、平均粒径が3.5μmのものを使用した以外は、実施例1を繰り返した。得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉を実施例1と同様の試験に供した。その結果を表3に併記したが、酸化開始温度は360°Cまで上昇した。図4は、得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉についてのTEM像である。図4に見られるように厚みが約30nmの均一なSiO₂系ゲルコーティング膜が形成されていることがわかる。

20 【0046】【実施例7】乾燥品をサンプルミルに入れて解碎処理した以外は、実施例6を繰り返した。得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉を実施例1と同様の試験に供し、その結果を表3に併記したが、粒度分布が実施例6よりも元粉側に近くになり、個々の粒子に分散されたものが得られた。このように個々の粒子に分散されていても、酸化開始温度は352°Cと高く、各粒子に均一なSiO₂系ゲルコーティング膜が生じていることが確認された。

30 【0047】比較のために、実施例6と7で供試材として使用した元粉（SiO₂系ゲルコーティング膜なしの銅粉）についても「対照例2」として同様の試験を行ない、その結果を表3に表示した。

【表1】

No.	SiO ₂ 系 皮膜の形態	粉体の化学分析値（重量%）					平均粒径 μm	粒度分布（μm）			酸化開始 温度 °C	焼結開始 温度 °C
		Si	B	Na	O	Cu		D10	D50	D90		
対照例1	皮膜無し	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	残部	1.5	1.7	2.5	3.8	165	716
実施例1	SiO ₂ 単独	0.77	<0.01	<0.01	1.33	残部	1.5	4.0	6.8	10.3	308	973
実施例2	SiO ₂ +B ₂ O ₃	0.51	0.19	<0.01	1.52	残部	1.5	3.8	7.4	11.9	318	679
実施例3	SiO ₂ -Na ₂ O	0.48	<0.01	0.28	0.99	残部	1.5	3.1	7.0	12.3	262	569

【0048】

【表2】

No.	SiO ₂ 系 皮膜の形態	粉体の化学分析値(重量%)					平均粒径 μm	粒度分布(μm)			酸化開始 温度 ℃
		Si	B	Na	O	Cu		D10	D50	D90	
実施例4	SiO ₂ 単独	0.54	<0.01	<0.01	0.99	残部	1.5	1.7	2.5	3.8	309
実施例5	SiO ₂ 単独	0.58	<0.01	<0.01	1.03	残部	1.5	1.9	3.0	4.4	307

【0049】

* * 【表3】

No.	SiO ₂ 系 皮膜の形態	粉体の化学分析値(重量%)					平均粒径 μm	粒度分布(μm)			酸化開始 温度 ℃
		Si	B	Na	O	Cu		D10	D50	D90	
実施例6	SiO ₂ 単独	0.86	<0.01	<0.01	1.27	残部	3.5	7.7	12.2	17.0	360
実施例7	SiO ₂ 単独	0.86	<0.01	<0.01	1.27	残部	3.5	3.0	3.6	4.5	352
対照例2	皮膜無し	<0.01	<0.01	<0.01	0.15	残部	3.5	3.0	3.6	4.3	192

【0050】図5は、前記の実施例のうち代表的なもののTMA曲線を示したものである。ただし、これらのTMA曲線はいずれも銅粉試料に対して有機ビヒクルとしてアクリル樹脂を使用して測定用試料を作成したものである。図5における各曲線の意味するところは次のとおりである。

〔曲線1〕：実施例1～3の供試材に使用した皮膜なしの銅粉（対照例1の平均粒径1.5μmの銅粉）のものであり、焼結開始温度は約687℃である。

〔曲線2〕：実施例6～7の供試材に使用した皮膜なしの銅粉（対照例2の平均粒径3.5μmの銅粉）のものであり、焼結開始温度は約857℃である。

〔曲線3〕：実施例1のSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉のものであり、焼結開始温度は973℃である。

〔曲線4〕：実施例7のSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉のものであり、銅の融点である1083℃までは焼結を開始しない。

【0051】〔実施例8〕実施例6で得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉に対して、ガラスフリットを5重量%添加して混合し、それらの混合粉のTMA曲線を測定した。それらの結果を図6に示した。また、比較のために実施例6で得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉そのもの（ガラスフリット無添加）と、実施例6で供試材として使用した平均粒径が3.5μmの皮膜なし銅粉そのもの（ガラスフリット無添加）も図6に併記した。これらのTMA曲線はいずれも銅粉試料に対して有機ビヒクルとしてアクリル樹脂を使用して測定用試料を作成したものである。

【0052】図6の各曲線の意味するところは次のとお

りである。

〔曲線A〕：実施例6で供試材として使用した平均粒径が3.5μmの皮膜なし銅粉そのもの（ガラスフリット無添加）のTMA曲線であり、焼結開始温度は約857℃である。

〔曲線B〕：実施例6で得られた平均粒径が3.5μmのSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉（ガラスフリット無添加）のTMA曲線であり、銅の融点1083℃まで焼結しない。

〔曲線C〕：実施例6で得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉に、B₂O₃・ZnO・PbO系のガラスフリットを5重量%添加した混合粉のTMA曲線であり、焼結開始温度は約672℃である。

〔曲線D〕：実施例6で得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉に、SiO₂・B₂O₃・ZnO系のガラスフリットを5重量%添加した混合粉のTMA曲線であり、焼結開始温度は約606℃である。

〔曲線E〕：実施例6で得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉に、B₂O₃・ZnO系のガラスフリットを5重量%添加した混合粉のTMA曲線であり、焼結開始温度は約741℃である。

〔曲線F〕：実施例6で得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉に、SiO₂・B₂O₃・PbO系のガラスフリットを5重量%添加した混合粉のTMA曲線であり、焼結開始温度は約823℃である。

【0053】図6の結果から、SiO₂系ゲルコーティング膜を有する銅粉は焼結開始温度が高くなるが、これにガラスフリットを混合すると焼結開始温度は、SiO₂系ゲルコーティング膜なしの銅粉のそれよりも低下するようになり、耐酸化性を高めながら焼結開始温度を低

下できることがわかる。

【0054】〔実施例9〕D10=3.0 μm, D50=4.1 μm, D90=5.5 μmの粒度分布をもち、平均粒径が3.5 μmの六角板状の銅粉を供試材とした以外は、実施例1を繰り返した。その供試材銅粉のSEM像（走査電子顕微鏡像）を図7に示した。得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付銅粉の1個の粒子についてそのTEM像（透過電子顕微鏡像）を図8に示した。図8に見られるように、六角板状の粒子の表面に厚み20nm程度のゲルコーティング膜が均一に被着していることがわか
*10 【表4】

六角板状銅粉	化学分析値(重量%)				粒度分布(μm)			酸化開始温度(℃)
	Si	O	Cu	D10	D50	D90		
供試材(被膜なし)	<0.01	0.14	残部	3.0	4.1	5.5	201	
SiO ₂ 系ゲルコーティング有り	0.52	0.92	残部	4.1	6.1	8.7	343	

【0057】〔実施例10〕D10=8.0 μm, D50=17.2 μm, D90=42.9 μmの粒度分布をもつ、平均粒径が30 μm程度のフレーク状の銅粉を供試材とした以外は、実施例1を繰り返した。その供試材銅粉のSEM像（走査電子顕微鏡像）を図9に示した。得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付銅粉の1個の粒子についてそのTEM像（透過電子顕微鏡像）を図10に示した。図10の中央部の像は粒子の広面側の像であり、上部の像は厚み方向の面（フレーク状粒子の厚みが見える側）の像である。図10に見られるように、厚みが約20nmのゲルコーティング膜が粒子表面の全体に均一に被着し※

フレーク状銅粉	化学分析値(重量%)				粒度分布(μm)			酸化開始温度(℃)
	Si	O	C	Cu	D10	D50	D90	
供試材(被膜なし)	<0.01	0.59	0.43	残部	8.0	17.2	42.9	143
SiO ₂ 系ゲルコーティング有り	1.6	2.9	0.21	残部	9.0	16.9	36.9	313

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、銅粉の耐酸化性を著しく高めることができるようになり、その結果、導電ペーストのフライヤーに使用した場合、その焼結過程での脱バインダー工程での銅粉の酸化を防止できるようになった。これにより、酸化した銅粉を還元する工程が不要となり、導電ペーストの焼成工程が簡略化できる。また、焼結開始温度が高くして不都合が生じる場合にも、SiO₂系ゲルコーティング膜などのみのよいガラスフリットを少量配合するだけで、焼結開始温度を劇的に低下させることができ、場合によっては、SiO₂系ゲルコーティング膜なしの銅粉そのもののよりも焼結開始温度を低くすることができる。これによって、導電ペーストの焼成温度を低くすることができ、セラミックス基板との間の熱歪みの発生やヒートショックの発生を軽減することができる。

*る。

【0055】また、得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付銅粉の粒度分布、成分組成、酸化開始温度を、供試材銅粉のそれらと対比して表4に示した。表4の結果から六角板状銅粉の酸化開始温度は201℃であるのに對し、これにSiO₂系ゲルコーティング膜を施した本例の銅粉の酸化開始温度は343℃であり、耐酸化性が良好であることがわかる。

【0056】

【表4】

※ていることがわかる。

【0058】また、得られたSiO₂系ゲルコーティング膜付銅粉の粒度分布、成分組成、酸化開始温度を、供試材銅粉のそれらと対比して表5に示した。表5の結果からフレーク状銅粉の酸化開始温度は142℃と低いが、これにSiO₂系ゲルコーティング膜を施した本例の銅粉の酸化開始温度は313℃となり、耐酸化性が良好であることがわかる。

【0059】

【表5】

【図面の簡単な説明】

【図1】SiO₂系ゲルコーティング膜を形成するのに使用した供試材銅粉のSEM像である。

【図2】図1の銅粉にSiO₂系ゲルコーティング膜を形成した銅粉のSEM像である。

【図3】図2のSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉の一つの粒子の表面部を透過電頭で見たTEM像である。

【図4】他のSiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉の一つの粒子の表面部を透過電頭で見たTEM像である。

【図5】SiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉と該皮膜なし銅粉について測定したTMA曲線を対比して示した図である。

【図6】SiO₂系ゲルコーティング膜付き銅粉にガラスフリットを混合した各種の混合粉のTMA曲線を対比して示した図である。

(10)

特開2003-16832

17

【図7】 SiO_2 系ゲルコーティング膜を形成するのに使用した供試材銅粉（六角板状の銅粉）のSEM像である。

【図8】図7の六角板状銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を形成した銅粉のSEM像である。

18

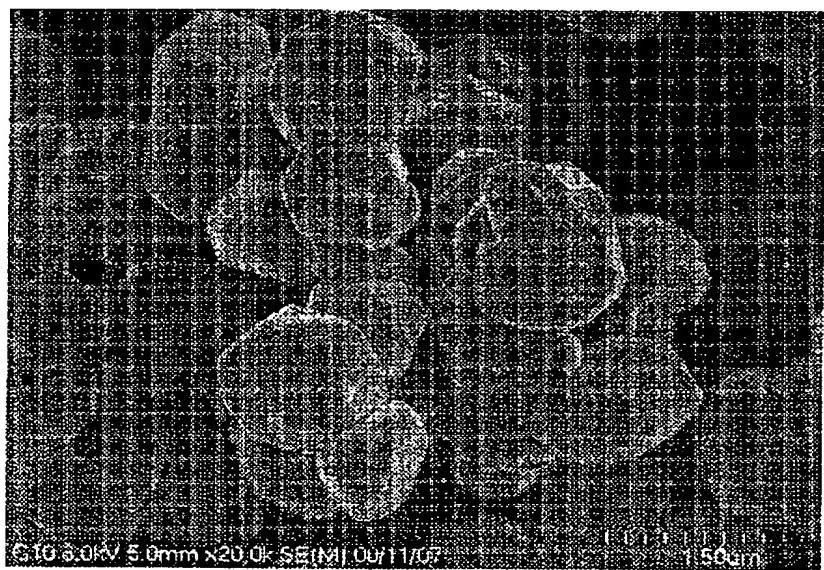
【図9】 SiO_2 系ゲルコーティング膜を形成するのに使用した供試材銅粉（フレーク状銅粉）のSEM像である。

【図10】図9のフレーク状銅粉に SiO_2 系ゲルコーティング膜を形成した銅粉のSEM像である。

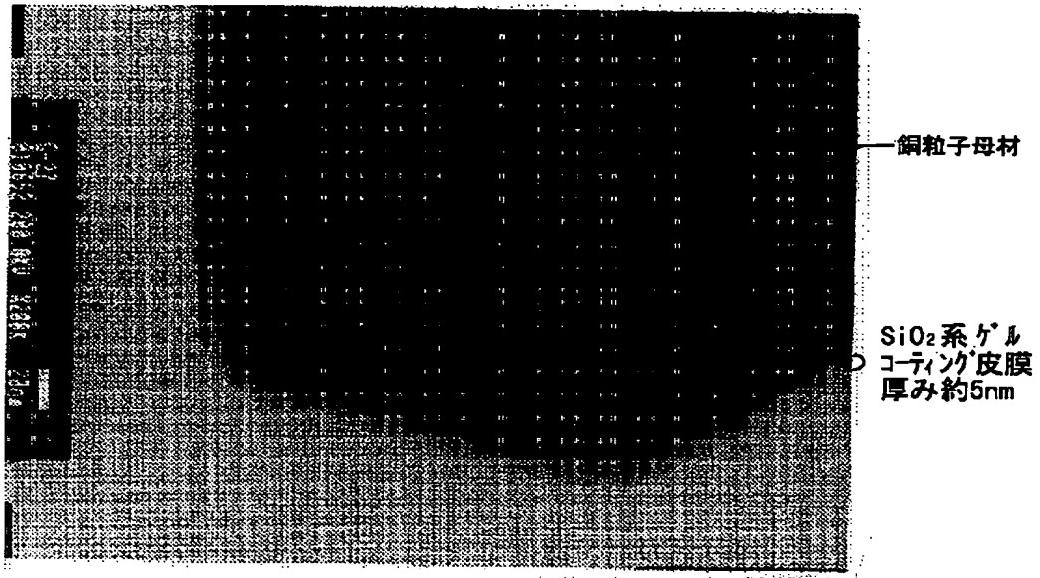
【図1】



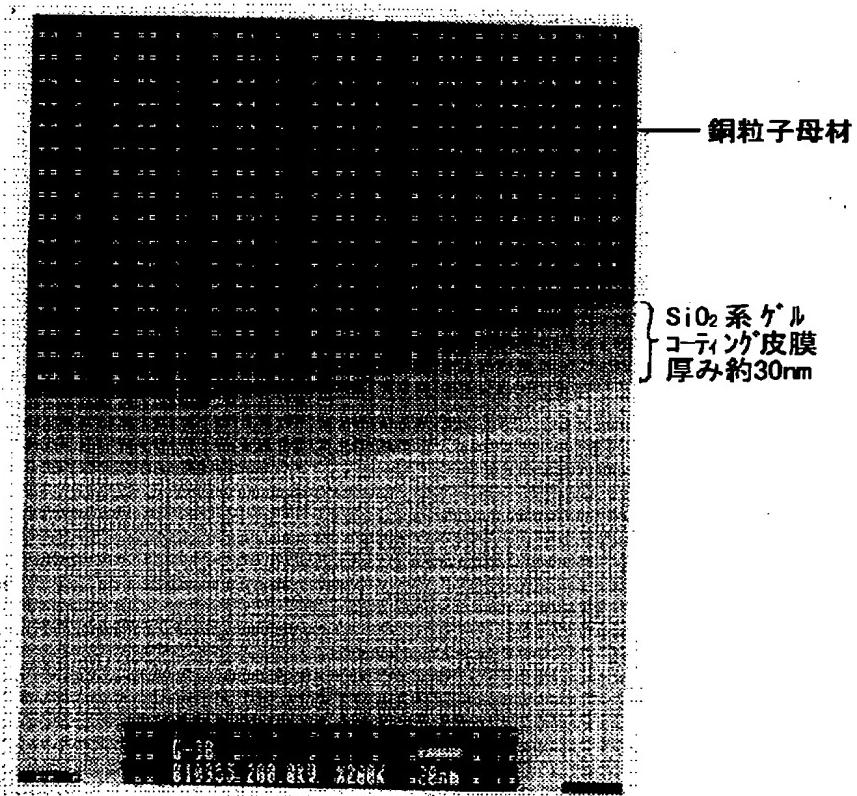
【図2】



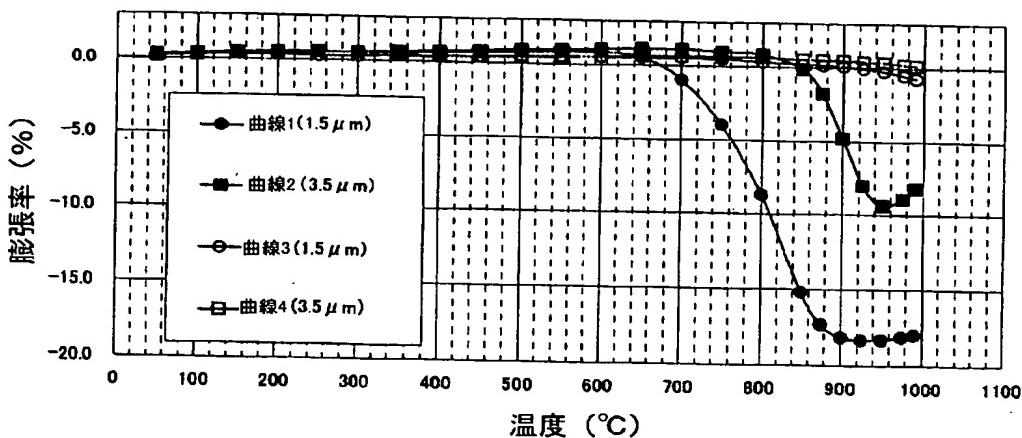
【図3】



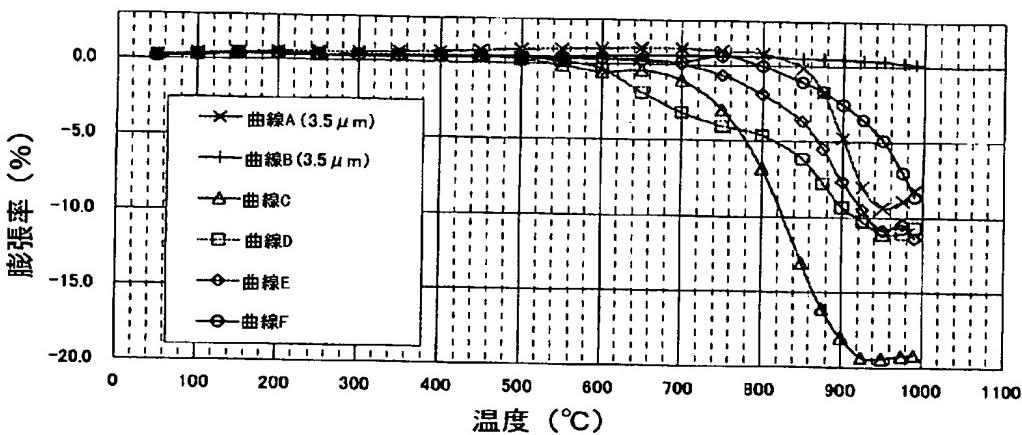
【図4】



【図5】



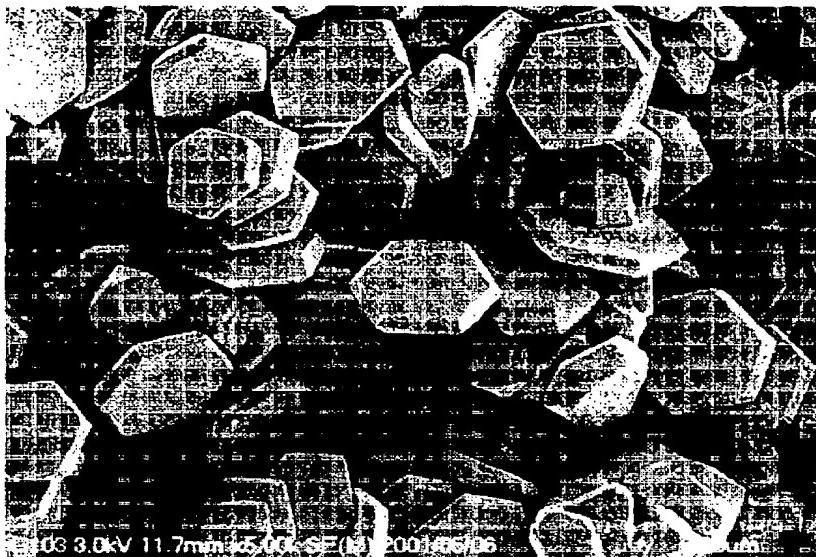
【図6】



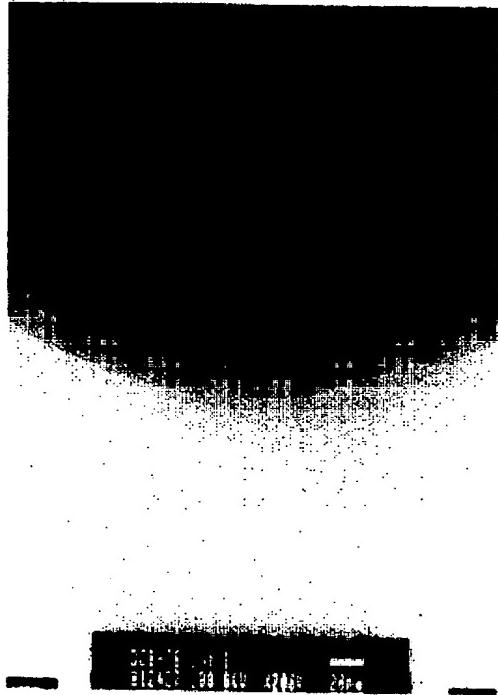
【図9】



【図7】



【図8】



【図10】

